

BEST AVAILABLE COPY

PCT/JP03/13064

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10.10.03

REC'D 31 OCT 2003

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-310959
[ST. 10/C]: [JP2002-310959]

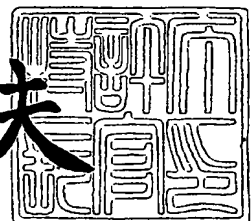
出 願 人
Applicant(s): カシオ計算機株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02-0230-00

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井 3 丁目 1 0 番地 6
カシオ計算機株式会社青梅事業所内

【氏名】 山本 忠夫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都青梅市今井 3 丁目 1 0 番地 6
カシオ計算機株式会社青梅事業所内

【氏名】 塩谷 雅治

【特許出願人】

【識別番号】 000001443

【氏名又は名称】 カシオ計算機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100073221

【弁理士】

【氏名又は名称】 花輪 義男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 057277

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0015435

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書
【発明の名称】 小型化学反応装置
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 小型の流路構造体の内部に流路が設けられ、前記流路は異なる化学反応が行われる複数の部位が連続してなることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の発明において、前記流路構造体には化学反応を促進する熱源が設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 3】 請求項 2 に記載の発明において、前記流路は、反応温度の最も高く設定される部位が前記熱源から最も近くに設けられ、反応温度の最も低く設定される部位が前記熱源から最も離れて設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の発明において、前記流路は、反応温度のより低く設定される部位が、反応温度のより高く設定される部位の外側に配置されることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の発明において、前記流路の部位は少なくとも 3 種類あり、そのうちの第 1 流路で発電用燃料の供給を受けて該発電用燃料を気化させて発電用燃料ガスを生成し、第 2 流路で前記発電用燃料ガスの供給を受けて該発電用燃料ガスを改質して発電用燃料改質ガスを生成し、第 3 流路で前記発電用燃料改質ガスの供給を受けてそのうちの酸化酸素の濃度を低くすることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 6】 請求項 5 に記載の発明において、前記流路構造体では、前記第 3 流路は前記第 2 流路の外側に設けられ、前記第 1 流路はさらにその外側に設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の発明において、前記第 1 流路、前記第 2 流路及び前記第 3 流路の中で最も前記第 2 流路に近接した熱源を有することを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 8】 請求項 7 に記載の発明において、前記流路構造体は第 1 基板、第 2 基板及び第 3 基板を有し、前記第 1 基板の一面には前記第 2、第 3 基板が

この順で積層され、前記第 1 基板の前記第 2 基板との対向面に前記第 1 ～第 3 流路が設けられ、前記第 2 基板の前記第 1 基板との対向面の中央部に前記熱源の一部としての薄膜ヒータが設けられ、前記第 3 基板の前記第 2 基板との対向面の中央部に前記熱源の残部としての触媒燃焼流路が設けられ、前記触媒燃焼流路内に供給された燃焼用燃料を触媒燃焼反応により燃焼させ、この燃焼により発生した熱エネルギーと、前記薄膜ヒータの発熱による熱エネルギーとで前記第 1 ～第 3 流路内を加熱することを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 9】 請求項 7 に記載の発明において、前記流路構造体は第 1 基板、第 2 基板、第 3 基板及び第 4 基板を有し、前記第 1 基板の一面には第 2 ～第 4 基板がこの順で積層され、前記第 1 基板の前記第 2 基板との対向面に前記第 1 ～第 3 流路が設けられ、前記第 2 基板の前記第 3 基板との対向面の中央部に前記熱源の一部としての熱流体流路が設けられ、前記第 4 基板の前記第 3 基板との対向面の中央部に前記熱源の残部としての触媒燃焼流路が設けられ、前記触媒燃焼流路内に供給された燃焼用燃料を触媒燃焼反応により燃焼させ、この燃焼により発生した熱エネルギーと、前記熱流体流路内に供給された熱流体による熱エネルギーとで前記第 1 ～第 3 流路内を加熱することを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 10】 請求項 7 に記載の発明において、前記流路構造体は第 1 基板、第 2 基板及び第 3 基板を有し、前記第 2 基板に形成された溝を前記第 1 基板で覆うことにより前記第 1 ～第 3 流路が設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 11】 請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の発明において、前記第 1 基板、第 2 基板及び第 3 基板の少なくとも 1 つに、当該基板よりも熱伝導率の低い低効率熱伝導部が設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 12】 請求項 11 に記載の発明において、前記低効率熱伝導部は真空または低熱伝導率の気体が充填されたスリットからなることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 13】 請求項 11 に記載の発明において、前記低効率熱伝導部は多孔質構造体が収容されたスリットからなることを特徴とする小型化学反応装置。

。

【請求項 14】 請求項 8 乃至 10 のいずれかに記載の発明において、前記すべての基板の最外面の少なくとも一部に放熱防止膜が設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 15】 請求 8 乃至 10 のいずれかに記載の発明において、前記すべての基板は外装体でその間に隙間をおいて覆われ、前記隙間の複数箇所に当該隙間を保持するための耐圧スペーサが設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 16】 請求項 15 に記載の発明において、前記耐圧スペーサは熱伝導率の高い材料からなることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 17】 請求項 15 に記載の発明において、前記隙間は真空または低熱伝導率の気体が充満されていることを特徴とする小型化学反応装置。

【請求項 18】 請求項 15 に記載の発明において、前記すべての基板の最外面の少なくとも一部と、前記外装体の内面の少なくとも一部とのうちの少なくとも一方に放熱防止膜が設けられていることを特徴とする小型化学反応装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は小型化学反応装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

化学反応の技術分野では、流体化された混合物質を流路内に設けられた触媒による化学反応（触媒反応）により、所望の流体物質を生成する化学反応装置が知られている。従来のこのような化学反応装置には、半導体集積回路等の半導体製造技術で蓄積された微細加工技術を用いて、小型の基板上にミクロンオーダーあるいはミリメートルオーダーの流路を形成した小型のものがあり、中には、基板に並列した複数の細い流路を設けて反応温度のばらつきを解消させるものがある（例えば特許文献 1 参照。）。

【0003】

【特許文献 1】

特表 2001-524019 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記従来の小型化学反応装置では、1つの小型の基板に複数の流路を設けて並行して1つの化学反応を行うので、複数の異なる化学反応を連続して行う場合、複数の小型化学反応装置を必要とし、且つ、前段の小型化学反応装置の流出口を後段の小型化学反応装置の流入口に接続しなければならず、装置全体が複雑で大型化してしまうという問題があった。

そこで、この発明は、複数の化学反応を連続して行うことができる上、装置全体を簡素化及び小型化することができる小型化学反応装置を提供することを利点とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載の発明は、小型の流路構造体の内部に流路が連続して設けられ、前記流路は異なる化学反応が行われる複数の部位を有することを特徴とするものである。

そして、この発明によれば、小型の流路構造体の内部に流路が設けられ、前記流路は異なる化学反応が行われる複数の部位が連続してなるので、複数種類の流路で効率的に複数の化学反応を連続して行うことができる上、装置全体を簡素化及び小型化することができる。

【0006】

【発明の実施の形態】

次に、この発明の一実施形態としての小型化学反応装置を燃料改質型の燃料電池を用いた燃料電池システムに適用した場合について説明する。図1は燃料電池システム1の一例の要部のブロック図を示したものである。この燃料電池システム1は、発電用燃料部2、燃焼用燃料部3、小型化学反応装置4、発電部5、充電部6等を備えている。

【0007】

発電用燃料部2は、発電用燃料（例えばメタノール水溶液）が封入された発電

用燃料貯蔵容器からなり、発電用燃料を小型化学反応装置 4 に供給する。燃焼用燃料部 3 は、燃焼用燃料（例えばメタノール）が封入された燃焼用燃料貯蔵容器からなり、燃焼用燃料を小型化学反応装置 4 に供給する。小型化学反応装置 4 は、燃料気化部 7、改質部 8、一酸化炭素除去部 9、燃焼部 10、薄膜ヒータ 11 等を備えている。

【0008】

次に、図 2 は小型化学反応装置 4 の要部の斜視図を示したものである。この小型化学反応装置 4 は、互いに積層された小型の第 1～第 3 基板 12～14 を備えている。第 1～第 3 基板 12～14 は、互いに接合された第 1 と第 2 外装板 15、16 からなる外装体内に收容されている。すなわち、第 1 及び第 2 外装板 15、16 の互いに対向する面には凹部 17、18 が形成され、これらの凹部 17、18 内には第 1～第 3 基板 12～14 が收容されている。第 1～第 3 基板 12～14 及び第 1、第 2 外装板 15、16 の材料は一例としてガラスであるが、後述する流路が形成されている第 1 基板 12 及び第 3 基板 14 は加工性に優れたシリコン、セラミック、金属（例えばアルミニウム）等であってもよい。

【0009】

第 1 外装板 15 の所定の 3 箇所には発電用燃料供給用細管 21、発電用生成物排出用細管 22 及び酸素供給用細管 23 の各一端部が挿通される円孔 24、25、26 が設けられている。第 2 外装板 16 の所定の 3 箇所には燃焼用燃料供給用細管 27、燃焼ガス排出用細管 28 及び酸素供給用細管 29 の各一端部が挿通される円孔 30、31、32 が設けられている。第 1 外装板 15 の所定の箇所には複数本の丸棒状の電極 33 の各一端部が挿通される円孔 34 が設けられている。電極 33 は、後述する発電用燃料噴射器 46 や小型化学反応装置 4 の燃料気化部 7、改質部 8 を加熱する薄膜ヒータ 11 等を電氣的に制御するための信号配線や小型化学反応装置 4 内の温度を検知するための配線で構成されている。

【0010】

次に、図 3 は図 2 の X-X 線（参考のため図 4 の X-X 線）に沿う断面図を示し、図 4 は第 1 基板 12 の部分の透過平面図を示し、図 5 は第 2 基板 13 の部分の透過平面図を示し、図 6 は第 3 基板 14 の部分の透過平面図を示したものであ

る。第1、第2外装板15、16の凹部17、18の内壁面において、図2に示す円孔24、25、26、30、31、32、34に対応する部分を除く部分には、熱線反射率の高いAu、Ag、Al等の金属からなる放熱防止膜35が設けられている。

【0011】

第1～第3基板12～14の最外面つまり第1基板1の外表面（第2基板13と対向する側とは反対側の面）と側面、第2基板13の側面及び第3基板の外表面（第2基板13と対向する側とは反対側の面）と側面において、図2に示す円孔24、25、26、30、31、32、34に対応する部分及び後述するスリット56に対応する部分を除く部分には、上記と同様の材料からなる放熱防止膜36が設けられている。

【0012】

第1～第3基板12～14の最外面に設けられた放熱防止膜35と第1及び第2外装体15、16の内面に設けられた放熱防止膜36との間には隙間37が設けられている。隙間37の所定の複数箇所には、この隙間37を保持するための耐圧スペーサ38が設けられている。

【0013】

隙間37は、第1～第3基板12～14で後述の如く発生する熱の大気中への放熱を抑制するためのものであり、真空または低熱伝導率の気体（空気、炭酸ガス、フロンガス、不活性ガス等）が充填されている。放熱防止膜35、36は、第1～第3基板12～14の最外面からの放熱を抑制するためのものであり、いずれか一方の放熱防止膜のみとしてもよい。

【0014】

図4に示すように、第1基板12の内面には、連続した流路の複数の部位として第1～第3流路41～43が設けられている。第1基板12の内面（第2基板13と対向する側の面）周辺部には第1流路41が左下隅から時計方向に約1周半にわたって、計1cm以上10cm以下の長さで設けられている。第1基板12の内面中央部には、斜線（ハッチング）で示すように、蛇行する第2流路42が第1流路41に連続して計3cm以上20cm以下の長さで設けられている。

第 1 基板 1 2 の内面において周辺部及び中央部を除く部分には、適宜に蛇行する第 3 流路 4 3 が第 2 流路 4 2 に連続して計 3 c m 以上 2 0 c m 以下の長さで設けられている。第 1 ～第 3 流路 4 1 ～4 3 の幅及び深さは、一例として、共に 5 0 μ m 程度以下となっている。

【0 0 1 5】

そして、第 1 流路 4 1 により、図 1 に示す燃料気化部 7 の反応炉が構成されている。この場合、第 1 流路 4 1 内には反応触媒は何ら設けられていない。また、第 2 流路 4 2 により、図 1 に示す改質部 8 の反応炉が構成されている。この場合、第 2 流路 4 2 内には C u、Z n O、A l₂O₃等からなる改質触媒層 4 4（図 3 参照）が設けられている。さらに、第 3 流路 4 3 により、図 1 に示す一酸化炭素除去部 9 の反応炉が構成されている。この場合、第 3 流路 4 3 内には P t、A l₂O₃等からなる選択酸化触媒層 4 5（図 3 参照）が設けられている。

【0 0 1 6】

第 1 基板 1 2 の内面の左下隅の所定の箇所には発電用燃料噴射器 4 6 が設けられている。発電用燃料噴射器 4 6 には、図 1 に示す発電用燃料部 2 から発電用燃料が、図 2 に示す発電用燃料供給用細管 2 1 を介して、毛細管現象により自動的に供給されるようになっている。発電用燃料噴射器 4 6 は、燃料電池システム 1 の制御回路から電極 3 3 等を介して供給される信号に応じて、第 1 流路 4 1 の始端部に発電用燃料をその噴射量を制御して噴射するようになっている。

【0 0 1 7】

すなわち、発電用燃料噴射器 4 6 は、超小型でノズルから液体を粒子状に且つその噴射量を制御して噴射させるものであり、ノズル内の液体を加熱して膜沸騰によりノズル内に発生した気泡による圧力でノズル内の液体を粒子状に噴射させる噴射器、電歪素子（ピエゾ素子）の変形によりノズル内に発生した圧力波でノズル内の液体を粒子状に噴射させる噴射器（いわゆるピエゾジェット方式）、ノズル内の振動板の静電力による振動によりノズル内の液体を粒子状に噴射させる噴射器（いわゆる静電ジェット方式）等からなっている。後述の燃焼用燃料噴射器 5 5 も同様である。

【0 0 1 8】

第3流路43の始端部の近傍の所定の箇所43aには、図2に示す酸素供給用細管23の一端部が接続されている。そして、小型化学反応装置4の外部に設けられた第1マイクロポンプ（図示せず）の駆動により、大気中の酸素（空気）が酸素供給用細管23を介して第3流路43の始端部の近傍の所定の箇所43aに供給されるようになっている。第1マイクロポンプは、燃料電池システム1の制御回路から供給される信号に応じて、酸素の供給量を制御するようになっている。第3流路43の終端部には、図2に示す発電用生成物排出用細管22の一端部が接続されている。

【0019】

図3及び図5に示すように、第2基板13の第1基板12との対向面において第2流路42と対向する部分には $TaSiO_x$ や $TaSiO_xN$ 等の抵抗体薄膜からなる薄膜ヒータ11が設けられている。薄膜ヒータ11は、第2流路42内に配置され、第2流路42内の加熱温度を制御するためのものであり、同時に化学反応の初期状態で第1流路41等を加熱するためのものである。すなわち、後述するように、第2流路42内の加熱は、主に図1に示す燃焼部10（その詳細は後で説明する。）で発生する熱エネルギーによって行われ、薄膜ヒータ11による加熱は補助的に用いるものである。薄膜ヒータ11は、燃料電池システム1の制御回路から電極33等を介して供給される信号に応じて、適温に制御されるようになっている。

【0020】

第2流路42の近傍には薄膜サーミスタや半導体薄膜熱電対等からなる薄膜温度センサ（図示せず）が設けられている。薄膜温度センサは、第2流路42内の温度を検出し、その温度検出信号を電極33等を介して燃料電池システム1の制御回路に供給するようになっている。そして、燃料電池システム1の制御回路は、この温度検出信号に基づいて、第2流路42内の温度が適温となるように、薄膜ヒータ11の発熱を制御するようになっている。高密度実装のために薄膜ヒータ11が加熱温度 t に対し比較的にニアな抵抗変化を示すのであれば、薄膜温度センサとして薄膜ヒータ11の抵抗 $r(t)$ を測定する少なくとも2つの端子を別途に設け、これらを電極33に接続させて制御回路に抵抗 $r(t)$ から第2流

路 4 2 内の温度を計測することができる。

【0021】

図 6 に示すように、第 3 基板 1 4 の内面（第 2 基板 1 3 と対向する側の面）周辺部には第 1 基板 1 2 の第 1 流路 4 1 に沿うように第 4 流路 5 1 が左下隅から時計方向に約 1 周半にわたって設けられている。第 3 基板 1 4 の内面中央部には、斜線（ハッチング）で示すように、蛇行する第 5 流路 5 2 が第 1 基板 1 2 の第 2 流路 4 2 に沿うように第 4 流路 5 1 に連続して設けられている。第 3 基板 1 4 の内面中央部の左下には直線状の第 6 流路 5 3 が第 5 流路 5 2 に連続して設けられている。そして、第 4～第 6 流路 5 1～5 3 により、図 1 に示す燃焼部 1 0 の反応炉が構成されているが、図 3 に示すように、このうちの第 5 流路 5 2 内にのみ Pt、Au、Ag 等からなる燃焼触媒層 5 4 が設けられている。第 4～第 6 流路 5 1～5 3 の幅及び深さは、一例として、共に 500 μ m 程度以下となっている。

【0022】

第 3 基板 1 4 の内面の左下隅の所定の箇所には燃焼用燃料噴射器 5 5 が設けられている。燃焼用燃料噴射器 5 5 には、図 1 に示す燃焼用燃料部 3 から燃焼用燃料が、図 2 に示す燃焼用燃料供給用細管 2 7 を介して、毛細管現象により自動的に供給されるようになっている。燃焼用燃料噴射器 5 5 は、燃料電池システム 1 の制御回路から電極 3 3 等を介して供給される信号に応じて、第 4 流路 5 1 の始端部に燃焼用燃料をその噴射量を制御して噴射するようになっている。

【0023】

第 4 流路 5 1 の終端部の近傍の所定の箇所 5 1 a には、図 2 に示す酸素供給用細管 2 9 の一端部が接続されている。そして、小型化学反応装置 4 の外部に設けられた第 2 マイクロポンプ（図示せず）の駆動により、大気中の酸素（空気）が酸素供給用細管 2 9 を介して第 4 流路 5 1 の終端部の近傍の所定の箇所 5 1 a に供給されるようになっている。第 2 マイクロポンプは、燃料電池システム 1 の制御回路から供給される信号に応じて、酸素の供給量を制御するようになっている。第 6 流路 5 3 の終端部には、図 2 に示す燃焼ガス排出用細管 2 8 の一端部が接続されている。燃焼ガス排出用細管 2 8 の他端部は大気中に開放されている。

【0024】

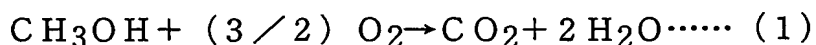
ここで、図3～図6に示すように、第2流路42、薄膜ヒータ11及び第5流路52は、平面的に見て、同一の位置に配置されている。薄膜ヒータ11は第2流路42内に収容できるように第2流路42より幅狭になっている。そして、これらの配置領域の周囲における第1～第3基板12～14には、4つのスリット56が設けられている。スリット56は、第1～第3基板12～14よりも熱伝導率の低い低効率熱伝導部を構成して、第5流路52及び薄膜ヒータ11で後述の如く発生する熱エネルギーの第1～第3基板12～14を介しての第3流路43内及び第1流路41内への伝熱を調整するためのものであり、真空または低熱伝導率の気体（空気、炭酸ガス、フロンガス、不活性ガス等）が充填されている。

【0025】

次に、上記構成の小型化学反応装置4の動作について説明する。まず、燃焼用燃料噴射器55から液状の燃焼用燃料（例えばメタノール）が第4流路51の始端部に供給されると、このとき薄膜ヒータ11の初期だけの発熱による熱エネルギーが第1～第3基板12～14を介して第4流路51内に伝熱され、第4流路51内が所定温度に加熱されていることにより、第4流路51内で燃焼用燃料を気化させ、燃焼用燃料ガス（例えば燃焼用燃料がメタノールの場合、 CH_3OH ）を生成する。

【0026】

この生成された燃焼用燃料ガス（ CH_3OH ）は、第4流路51の終端部の近傍の所定の箇所51aにおいて、大気中から酸素供給用細管29を介して供給された酸素（空気）と混合される。そして、この混合ガス（ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$ ）が燃焼触媒層54を有する第5流路52内に供給されると、この供給された混合ガスが燃焼触媒層54上で次の式（1）に示す燃焼反応により燃焼し、この燃焼により熱エネルギーが発生する。



【0027】

この熱エネルギーは、主として第2流路42内を加熱し、次いで第1～第3基

板 12～14 を伝熱し、第 3 流路 43 内及び第 1 流路 41 内を加熱する。また、この後、薄膜ヒータ 11 は初期だけの発熱を停止し、以後の発熱は燃料電池システム 1 の制御回路により薄膜温度センサの温度検出信号に基づいて制御される。一方、上記式 (1) の右辺の燃焼ガス ($\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) は第 5 流路 53 及び燃焼ガス排出用細管 28 を介して大気中に放出される。

【0028】

ここで、第 2 流路 42 により構成される改質部 8 の反応炉内の必要加熱温度は 200～300℃程度であり、第 3 流路 43 により構成される一酸化炭素除去部 9 の反応炉内の必要加熱温度はそれよりも低く 120～200℃程度であり、第 1 流路 41 により構成される燃料気化部 7 の反応炉内の必要加熱温度はさらに低く 100～180℃程度である。

【0029】

そこで、上述の如く、第 1～第 3 基板 12～14 の中央部に熱源である第 5 流路 52 及び薄膜ヒータ 11 を配置するとともに、同中央部に必要加熱温度 (200～300℃程度) が最も高い第 2 流路 42 を配置し、その外側に必要加熱温度 (120～200℃程度第) がそれよりも低い第 3 流路 43 を配置し、さらにその外側に必要加熱温度 (100～180℃程度第) がさらに低い第 1 流路 41 を配置すると、基本的には、第 1～第 3 流路 41～43 内をそれぞれ効率良く加熱することができる。

【0030】

ところで、薄膜ヒータ 11 は加熱温度制御が容易なのに対して第 5 流路 52 内の燃焼反応の制御では、第 2 流路 42 内の加熱温度を精密に制御するのは困難である。そこで、第 5 流路 52 内で燃焼反応により発生した熱エネルギーのみによる第 2 流路 42 内の加熱温度は必要加熱温度 200～300℃程度よりもやや低い、例えば概ね 190～290℃程度となるようにする。そして、制御回路が第 2 流路 42 内の温度情報を電極 33 から受けて薄膜ヒータ 11 に供給する電力をフィードバックすることで速やかに必要温度に達し、また必要温度を継続的に維持するような細かい温度制御が可能になり、第 2 流路 42 内の加熱温度が必要加熱温度 200～300℃程度とすることができる。

【0031】

また、第1～第3基板12～14の材料がガラス、シリコン、セラミック、金属等であると、その熱伝導率が空気に比べて格段に大きいため、何ら対策を講じない場合には、第1～第3基板12～14の温度がその全体にわたってほぼ同一となる。そこで、上述の如く、第5流路52、薄膜ヒータ11及び第2流路42の配置領域の周囲における第1～第3基板12～14に4つのスリット56を設け、これらのスリット56を真空または低熱伝導率の気体（空気、炭酸ガス、フロンガス等）を充填させると、第5流路52及び薄膜ヒータ11で発生する熱エネルギーの第1～第3基板12～14を介しての第3流路42内及び第1の流路41内への伝熱を調整することができる。なお、スリット56内にセラミック等からなる多孔質構造体を収容してもよい。

【0032】

さらに、第1～第3基板12～14のみの場合には、そのサイズが小さく、表面積対体積比が大きくなるため、大気中に放熱される熱エネルギーが大きくなり、熱エネルギーの利用効率が悪くなる。そこで、上述の如く、第1～第3基板12～14を第1、第2外装板15、16で覆い、その間に隙間37を設け、この隙間37を真空または低熱伝導率の気体（空気、炭酸ガス、フロンガス、不活性ガス等）を充填させると、大気中への放熱を抑制することができ、熱エネルギーの利用効率を良くすることができる。

【0033】

ところで、第1～第3基板12～14を第1、第2外装板15、16で覆い、大気中への放熱を抑制したところ、第2外装板15、16内の温度が上がり過ぎ、スリット56による伝熱調整を行っても、第1～第3基板12～14内の温度分布を所期の値に維持するのが困難となる場合は、複数の耐圧スペーサ38の全部または一部を金属やガラス等の熱伝導率の高い材料によって形成し、この耐圧スペーサ38を介して小型化学反応装置4の外に適度に放熱し、第1～第3基板12～14内の温度分布を所期の値とすることができる。また、このような耐圧スペーサ38によれば、薄膜ヒータ11や燃焼部10の発熱を停止したときに、第2外装板15、16内の温度を速やかに下げることができる。

【0034】

このように、耐圧スペーサ38を介しての大気中への放熱を調整することにより、第1～第3基板12～14内の温度分布を所期の値を維持することができたが、さらに第1、第2外装板15、16の内面及び第1～第3基板12～14の最外面に放熱防止膜35、36を設けると、所期の温度分布を確保した上、小型化学反応装置4の外への放熱を最小限に抑制することができる。

【0035】

ここで、第5流路52内で発生した熱エネルギーと薄膜ヒータ11の発熱による熱エネルギーとで加熱し、第1～第3流路41～43内の各加熱温度の経時変化について調べたところ、図7に示す結果が得られた。この図7において、実線は第2流路13内の加熱温度を示し、点線は第3流路14内の加熱温度を示し、一点鎖線は第1流路12内の加熱温度を示す。

【0036】

この図7から明らかなように、加熱を開始してから40sec程度経過すると、各加熱温度がほぼ安定し、実線で示す第2流路13内の加熱温度は300℃程度となり、点線で示す第3流路14内の加熱温度は200℃程度となり、一点鎖線で示す第1流路12内の加熱温度は140℃程度となる。

【0037】

このようにして、第5流路52内で発生した熱エネルギーと薄膜ヒータ11の発熱による熱エネルギーとによる加熱により、第2流路42により構成される改質部8の反応炉内の加熱温度を必要加熱温度200～300℃程度とし、第3流路43により構成される一酸化炭素除去部9の反応炉内の加熱温度を必要加熱温度120～200℃程度でとし、第1流路41により構成される燃料気化部7の反応炉内の加熱温度を必要加熱温度100～180℃程度とする。

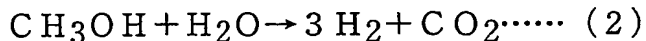
【0038】

そして、発電用燃料噴射器46から発電用燃料（例えばメタノール水溶液）が第1流路41の始端部に供給されると、第1流路41内が必要加熱温度100～180℃程度に加熱されていることにより、第1流路41内で発電用燃料を気化させ、発電用燃料ガス（例えば発電用燃料がメタノール水溶液の場合、 CH_3O

$\text{H}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ を生成する。すなわち、燃料気化部 7 では発電用燃料ガス ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) が生成される。

【0039】

この生成された発電用燃料ガス ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) は第 2 流路 42 内に供給される。すなわち、燃料気化部 7 で生成された発電用燃料ガス ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) は改質部 8 に供給される。そして、発電用燃料ガス ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) が改質触媒層 44 を有する第 2 流路 42 内に供給されると、第 2 流路 42 内が必要加熱温度 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度に加熱されていることにより、第 2 流路 42 内で次の式 (2) に示すような吸熱反応を引き起こし、水素と副生成物の二酸化炭素とを生成する。

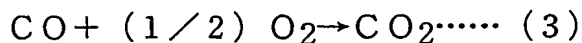


【0040】

なお、このとき微量ではあるが、第 2 流路 42 内で一酸化炭素が生成されることがある。そして、これらの生成物 (水素、二酸化炭素、微量の一酸化炭素) は第 3 流路 43 内に供給される。すなわち、改質部 8 で生成された水素、二酸化炭素、微量の一酸化炭素は一酸化炭素除去部 9 に供給される。そして、これらの生成物 (水素、二酸化炭素、微量の一酸化炭素) は、第 3 流路 43 の始端部の近傍の所定の箇所 43a において、大気中から酸素供給用細管 23 を介して供給された酸素 (空気) と混合される。

【0041】

この混合物 (水素、二酸化炭素、微量の一酸化炭素、酸素) が選択酸化触媒層 45 を有する第 3 流路 43 内に供給されると、第 3 流路 43 内が必要加熱温度 $120 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度に加熱されていることにより、第 3 流路 43 内で一酸化炭素と酸素とが反応し、次の式 (3) に示すように、二酸化炭素が生成される。



【0042】

そして、最終的に一酸化炭素除去部 9 の反応炉を構成する第 3 流路 43 の終端部に到達する流体はそのほとんどが水素、二酸化炭素となる。これらの生成物は発電用生成物排出用細管 22 を介して外部に排出されるが、そのうちの二酸化炭

素は水素から分離されて大気中に放出される。したがって、一酸化炭素除去部 9 から発電部 5 には水素のみが供給される。

【0043】

以上のように、上記構成の小型化学反応装置 4 では、第 1 基板 12 の内面に、燃料気化部 7 の反応炉を構成する第 1 流路 41、改質部 7 の反応炉を構成する第 2 流路 42 及び一酸化炭素除去部 7 の反応炉を構成する第 3 流路 43 を一筆書き状に連続して設けられているので、3 種類の第 1～第 3 流路 41～43 で 3 つの化学反応を連続して行うことができ、装置全体を簡素化及び小型化することができる。

【0044】

また、第 1～第 3 基板 12～14 の中央部に熱源である第 5 流路 52 及び薄膜ヒータ 11 を配置するとともに、同中央部に必要加熱温度（200～300℃程度）が最も高い第 2 流路 42 を配置し、その外側に必要加熱温度（120～200℃程度第）がそれよりも低い第 3 流路 43 を配置し、さらにその外側に必要加熱温度（100～180℃程度第）がさらに低い第 3 流路 43 を配置し、スリット 56 により伝熱調整を行っているので、第 1～第 3 流路 41～43 内をそれぞれ効率良く加熱して発電用燃料を改質することができる。

【0045】

次に、発電部 5 及び充電部 6 について説明する。発電部 5 は、図 8 に示すように、周知の固体高分子型の燃料電池からなっている。すなわち、発電部 5 は、Pt、C 等の触媒が付着された炭素電極からなるカソード 61 と、Pt、Ru、C 等の触媒が付着された炭素電極からなるアノード 62 と、カソード 61 とアノード 62 との間に介在されたフィルム状のイオン導電膜 63 と、を有して構成され、カソード 61 とアノード 62 との間に設けられた 2 次電池やコンデンサ等からなる充電部 6 に電力を供給するものである。

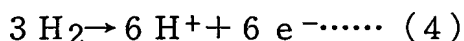
【0046】

この場合、カソード 61 の外側には空間部 64 が設けられている。この空間部 64 内には一酸化炭素除去部 9 からの水素が供給され、カソード 61 に水素が供給される。また、アノード 62 の外側には空間部 65 が設けられている。この空

間部 65 内には大気中からマイクロポンプを介して取り込まれた酸素が供給され、アノード 62 に酸素が供給される。

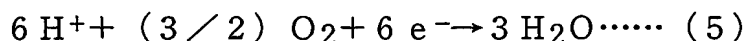
【0047】

そして、カソード 61 側では、次の式 (4) に示すように、水素から電子 (e^-) が分離した水素イオン (プロトン; H^+) が発生し、イオン導電膜 63 を介してアノード 62 側に通過するとともに、カソード 61 により電子 (e^-) が取り出されて充電部 6 に供給される。



【0048】

一方、アノード 62 側では、次の式 (5) に示すように、充電部 6 を経由して供給された電子 (e^-) とイオン導電膜 63 を通過した水素イオン (H^+) と酸素とが反応して副生成物の水が生成される。



【0049】

以上のような一連の電気化学反応 (式 (4) 及び式 (5)) は概ね室温 ~ 80℃ 程度の比較的低温の環境下で進行し、電力以外の副生成物は、基本的に水のみとなる。発電部 5 で生成された電力は充電部 6 に供給され、これにより充電部 6 が充電される。発電部 5 で生成された副生成物としての水は回収される。

【0050】

ところで、現在、研究開発が行われている燃料改質方式の燃料電池に適用されている燃料としては、少なくとも、水素元素を含む液体燃料または液化燃料または気体燃料であって、発電部 5 により、比較的高いエネルギー変換効率で電気エネルギーを生成することができる燃料であればよく、上記のメタノールの他、例えば、エタノール、ブタノール等のアルコール系の液体燃料や、ジメチルエーテル、イソブタン、天然ガス (CNG) 等の液化ガス等の常温常圧で気化される炭化水素からなる液体燃料、あるいは、水素ガス等の気体燃料等を良好に適用することができる。

【0051】

ここで、上記構成の小型化学反応装置 4 では、互いに積層された第 1 ~ 第 3 基

板 12～14 を互いに接合された第 1、第 2 外装板 15、16 内に収納しているので、省スペース化することができ、燃料電池システム 1 自体の寸法並びに形状を、乾電池等の汎用の化学電池の寸法並びに形状と一致するように設計することができる。

【0052】

なお、上記実施形態では、熱源の一部として薄膜ヒータ 11 を用いた場合について説明したが、これに限定されるものではない。例えば、図 9 及び図 10 に示すこの発明の他の実施形態のようにしてもよい。すなわち、図 9 はこの発明の他の実施形態としての小型化学反応装置の要部の図 3 同様の断面図を示し、図 10 は第 4 基板の部分の透過平面図を示したものである。

【0053】

この場合、第 1 基板 12 と第 2 基板 13 との間には第 4 基板 71 が設けられている。第 2 基板 13 の第 4 基板 41 との対向面の中央部には薄膜ヒータは設けられていない。その代わりに、第 4 基板 71 の第 2 基板 13 との対向面の中央部には熱流体流路 72 が第 2 流路 42 及び第 5 流路 52 と同じように蛇行して設けられている。熱流体流路 72 の流入側には流入側流路 73 が設けられ、流出側には流出側流路 74 が設けられている。

【0054】

流入側流路 73 の流入側端部は、図 4 に示す第 1 流路 41 の終端部と重合しない位置に配置され、図示していないが、第 1 外装板 15 及び第 1 基板 12 の所定の箇所に設けられた円孔に挿通された熱流体供給用細管の一端部に接続されている。流出側流路 74 の流出側端部は、図 4 に示す第 3 流路 43 の始端部と重合しない位置に配置され、図示していないが、第 1 外装板 15 及び第 1 基板 12 の他の所定の箇所に設けられた円孔に挿通された熱流体排出用細管の一端部に接続されている。

【0055】

熱流体供給用細管の他端部及び熱流体排出用細管の他端部は、図示していないが、小型化学反応装置 4 の外部に設けられた、マイクロポンプ及びヒータを有する熱流体回路の両端部に接続されている。そして、熱流体として、シリコンオイ

ル等の液体、あるいは、水蒸気、空気、窒素等の気体を熱流体流路 72 内に供給し、この供給された熱流体による熱エネルギーで第 1～第 3 流路 41～43 内を加熱する。ただし、この場合も、第 5 流路 52 内での触媒燃焼反応による燃焼により発生した熱エネルギーでの加熱を主とし、熱流体による熱エネルギーでの加熱は補助的なものとする。

【0056】

また上記実施形態では、第 1 基板 12 及び第 3 基板 14 に、溝を設け、流路を形成したが、図 11 に示すように、第 2 基板 13 に溝を形成することで第 1 流路 41、第 2 流路 42、第 3 流路 43、第 4 流路 51、第 5 流路 52 及び第 6 流路 53 を形成してもよい。なお図 11 は図 2 の X-X 線同様の線に沿う断面図であり、図中の発電用燃料供給用細管 21、酸素供給用細管 23、燃焼用燃料供給用細管 27、電極 33 及び第 6 流路 53 の記載を省略している。第 2 基板 13 を、加工性に優れ且つ比較的熱伝導率の高いシリコンとし、その周囲の第 1 基板 12 及び第 3 基板 14 をシリコンよりも熱伝導率が低いガラスとすることで第 1 流路 41、第 2 流路 42、第 3 流路 43 を熱しやすく、また熱が極端に外に逃げないように蓄熱できる構造にすることができる。改質触媒層 44、選択酸化触媒層 45 は、溝の 3 面に形成されたが、少なくとも一面以上に形成されていればよい。

【0057】

上記各実施形態では、一酸化炭素除去部 9 が上記式 (3) に示す反応式で一酸化炭素を酸化させたが、次の式 (6) に示す水性シフト反応により酸化させてもよく、また式 (6) と式 (3) の化学反応を引き起こす部位の両方を第 3 流路 43 に設けてもよい。



【0058】

なお、一酸化炭素を水性シフトさせる水は、発電用燃料部 2 中に含まれ、上記式 (2) で未反応だった水を用いることで可能となる。式 (6) の反応では水素が生成されるため、燃料電池の発電部 5 に供給する水素の量を増やすことができるので式 (6) の部位は、式 (3) の部位よりも第 3 流路 43 の始端部の近傍の所定の箇所 43a 側に設けることが好ましい。

【0 0 5 9】

上記各実施形態では、スリット 5 6 が第 1 基板 1 2、第 2 基板 1 3 及び第 3 基板 1 4 に連続して設けられたが、強度を向上するため、第 1 基板 1 2、第 2 基板 1 3 及び第 3 基板 1 4 にそれぞれ隣り合って設けられたスリットを重ねないようにずらして配置させてもよい。

【0 0 6 0】**【発明の効果】**

以上説明したように、この発明によれば、小型の流路構造体の内部に流路が設けられ、前記流路は異なる化学反応が行われる複数の部位が連続してなるので、複数種類の流路で効率的に複数の化学反応を連続して行うことができる上、装置全体を簡素化及び小型化することができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

この発明の一実施形態としての小型化学反応装置を備えた燃料電池システムの一例の要部のブロック図。

【図 2】

図 1 に示す小型化学反応装置の要部の斜視図。

【図 3】

図 2 の X - X 線（参考のため図 4 の X - X 線）に沿う断面図。

【図 4】

図 3 に示す第 1 基板の部分の透過平面図。

【図 5】

図 3 に示す第 2 基板の部分の透過平面図。

【図 6】

図 3 に示す第 3 基板の部分の透過平面図。

【図 7】

第 1 ～ 第 3 流路内の各加熱温度の経時変化を示す図。

【図 8】

図 1 に示す発電部及び充電部の概略構成図。

【図 9】

この発明の他の実施形態としての小型化学反応装置の要部の図 3 同様の断面図

【図 10】

図 9 に示す第 4 基板の部分の透過平面図。

【図 11】

この発明のさらに他の実施形態としての小型化学反応装置の要部の図 3 同様の断面図。

【符号の説明】

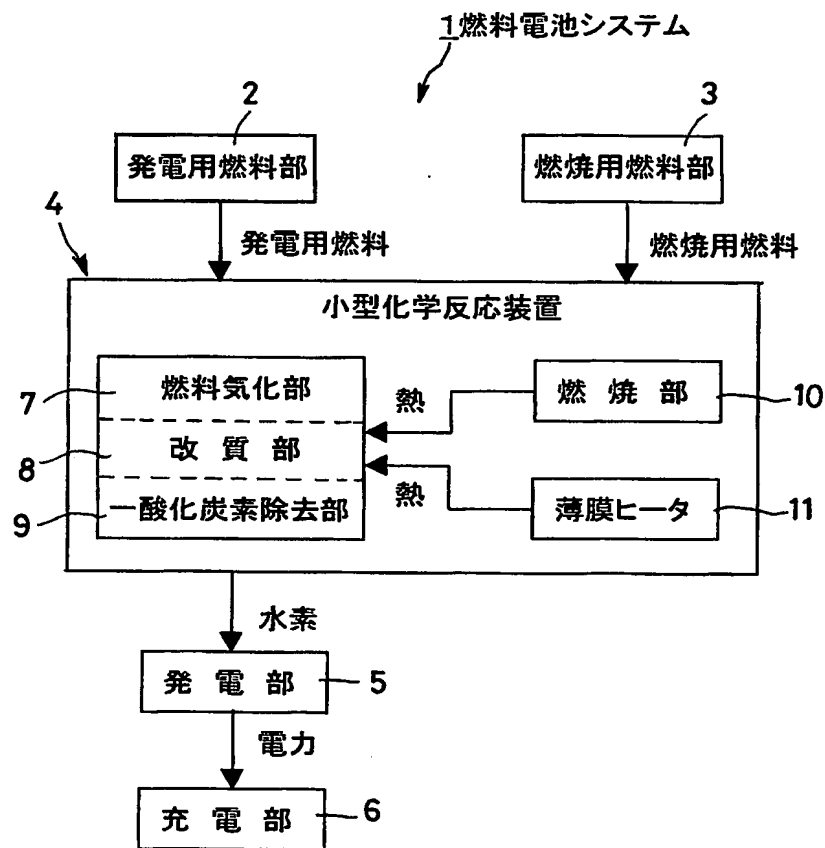
- 1 燃料電池システム
- 2 発電用燃料部
- 3 燃焼用燃料部
- 4 小型化学反応装置
- 5 発電部
- 6 充電部
- 7 燃料気化部
- 8 改質部
- 9 一酸化炭素除去部
- 10 燃焼部
- 11 薄膜ヒータ
- 12 第 1 基板
- 13 第 2 基板
- 14 第 3 基板
- 15 第 1 外装板
- 16 第 2 外装板
- 21 発電用燃料供給用細管
- 22 発電用生成物排出用細管
- 23 酸素供給用細管
- 27 燃焼用燃料供給用細管

- 2 8 燃焼ガス排出用細管
- 2 9 酸素供給用細管
- 3 5、3 6 放熱防止膜
- 3 7 隙間
- 3 8 耐圧スペーサ
- 4 1 第 1 流路
- 4 2 第 2 流路
- 4 3 第 3 流路
- 4 4 改質触媒層
- 4 5 選択酸化触媒層
- 4 6 発電用燃料噴射器
- 5 1 第 4 流路
- 5 2 第 5 流路
- 5 3 第 6 流路
- 5 4 燃焼触媒層
- 5 5 燃焼用燃料噴射器
- 5 6 スリット
- 7 1 第 4 基板
- 7 2 熱流体流路

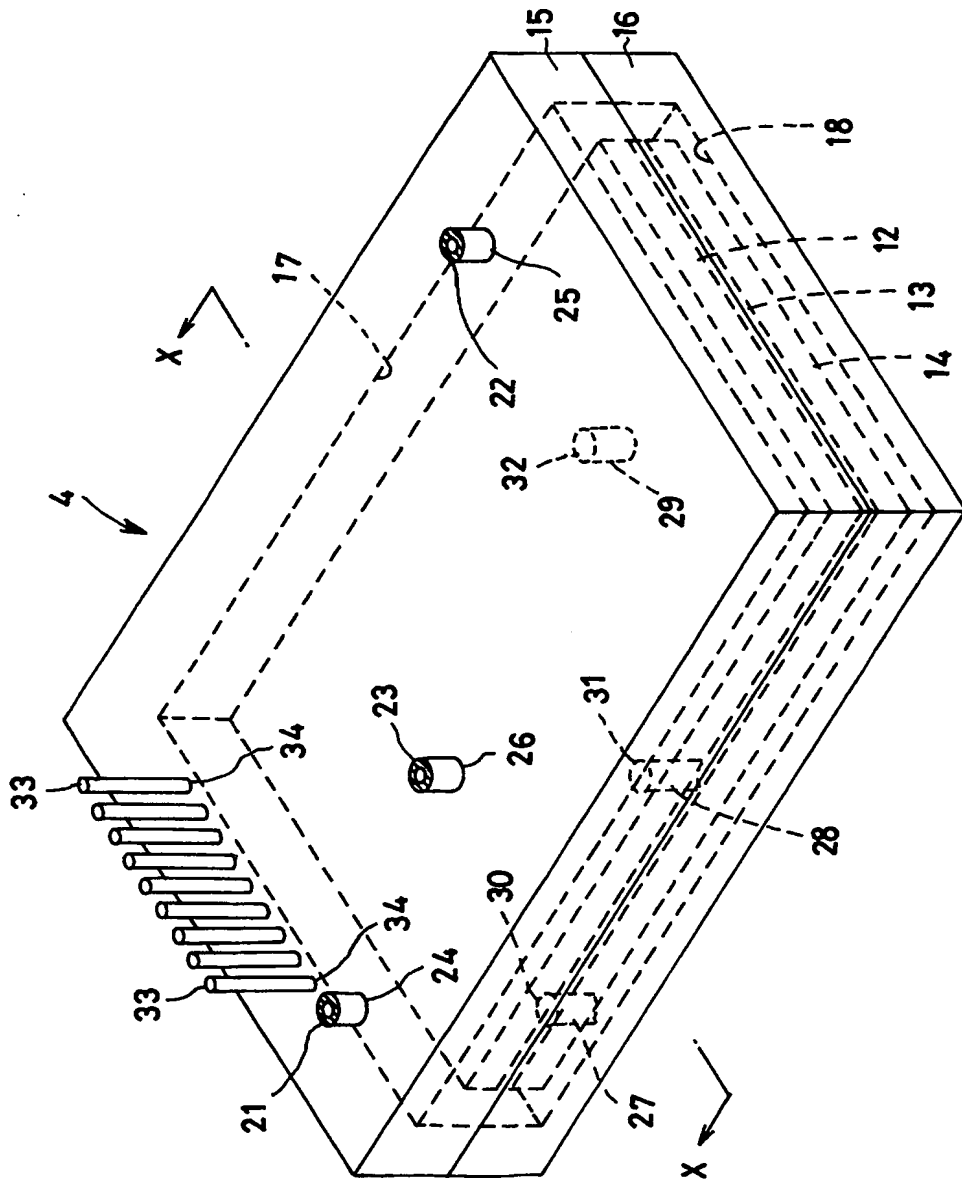
【書類名】

図面

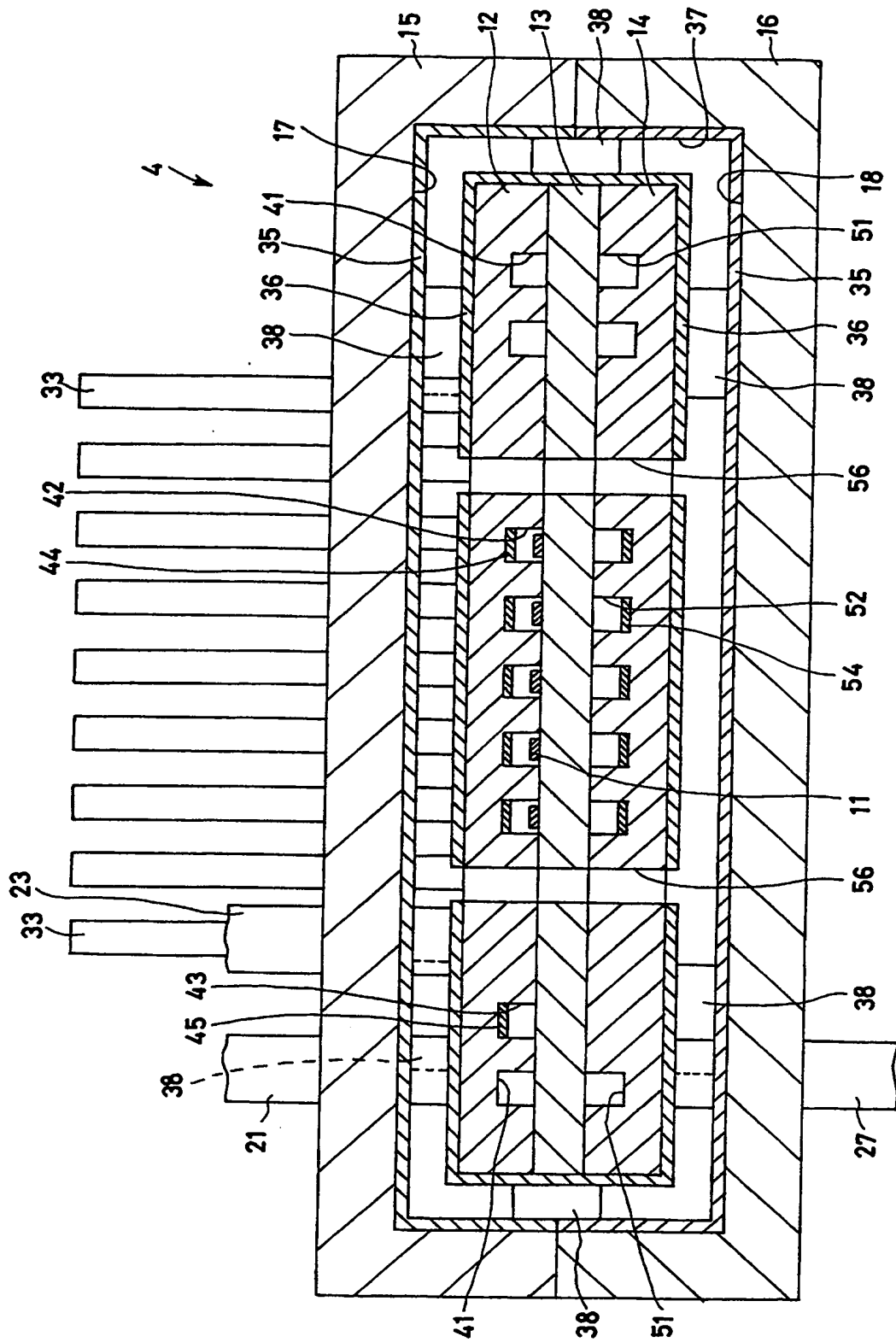
【図 1】



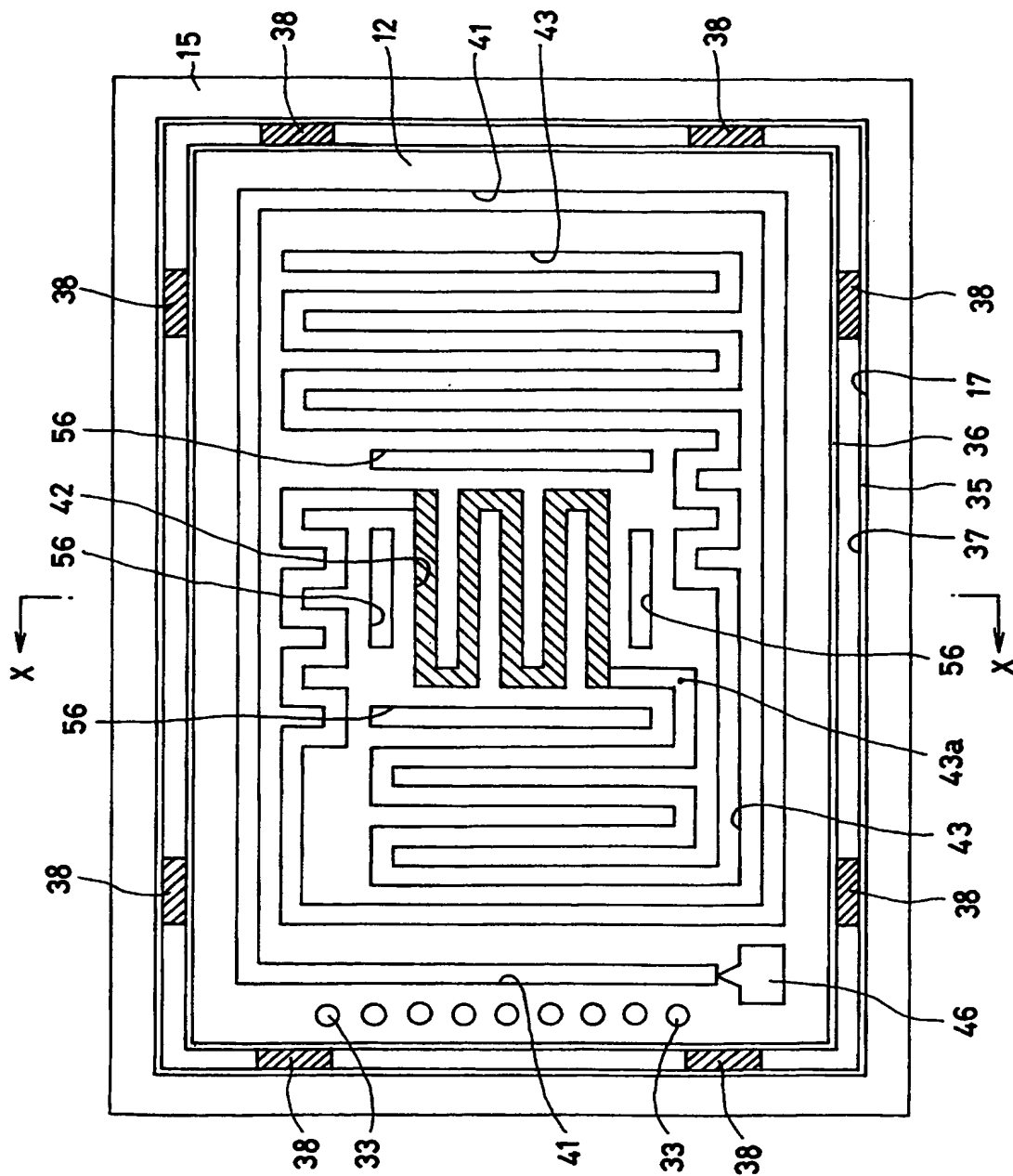
【図 2】



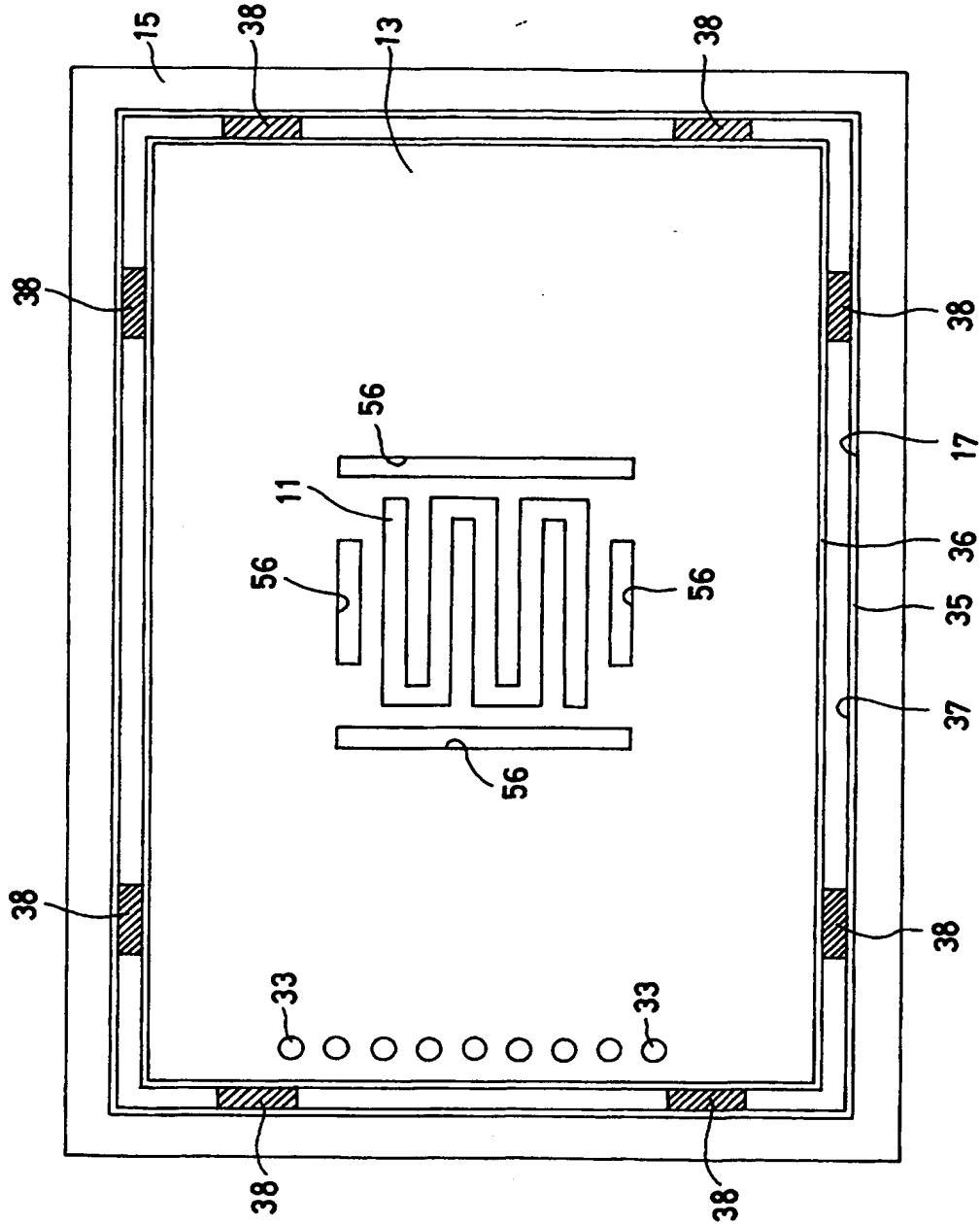
【図 3】



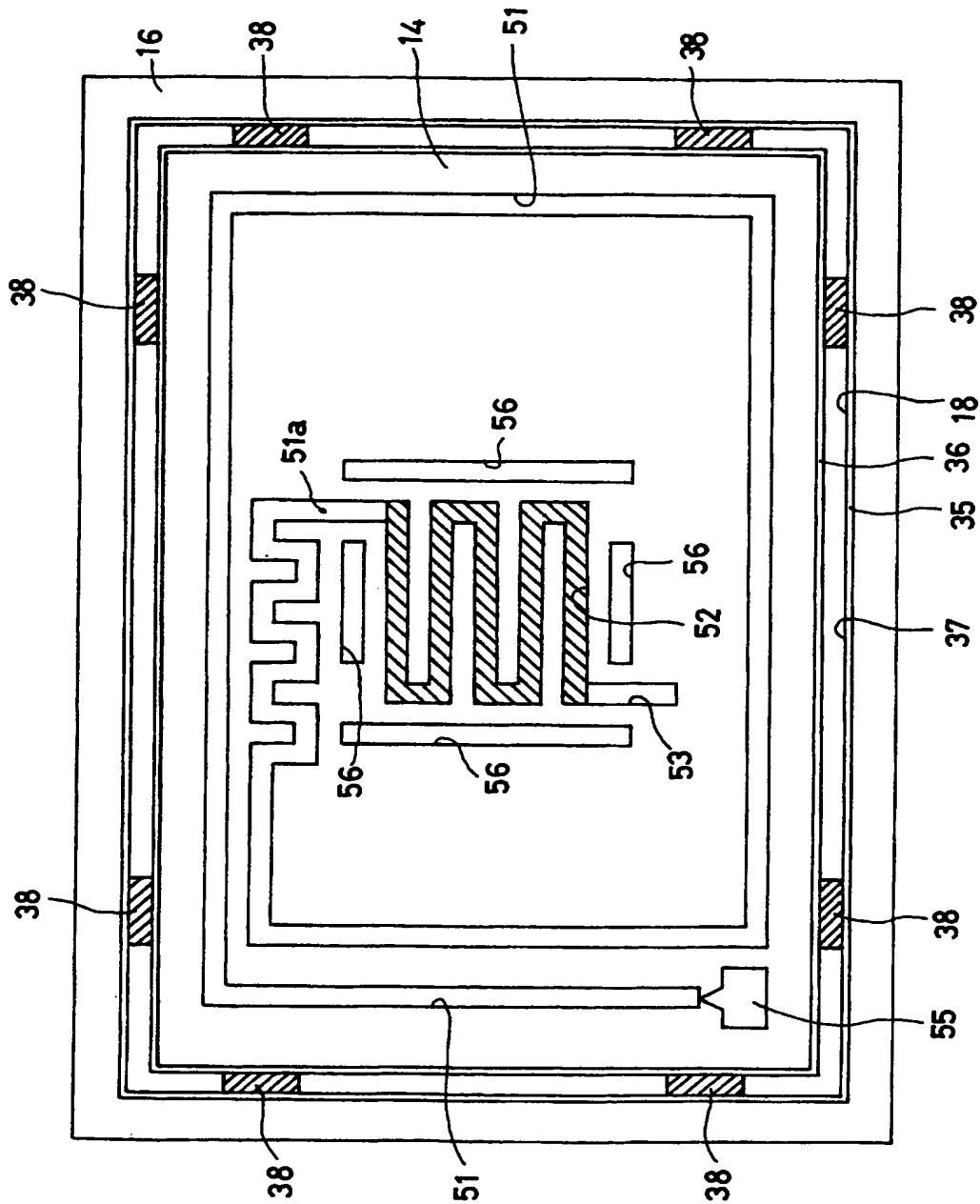
【図 4】



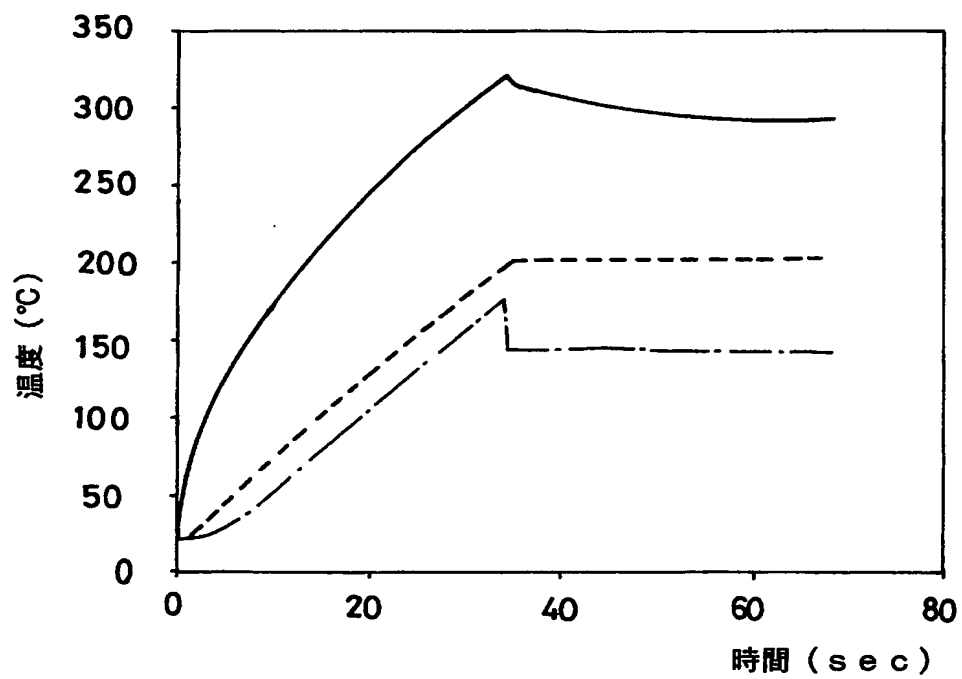
【図5】



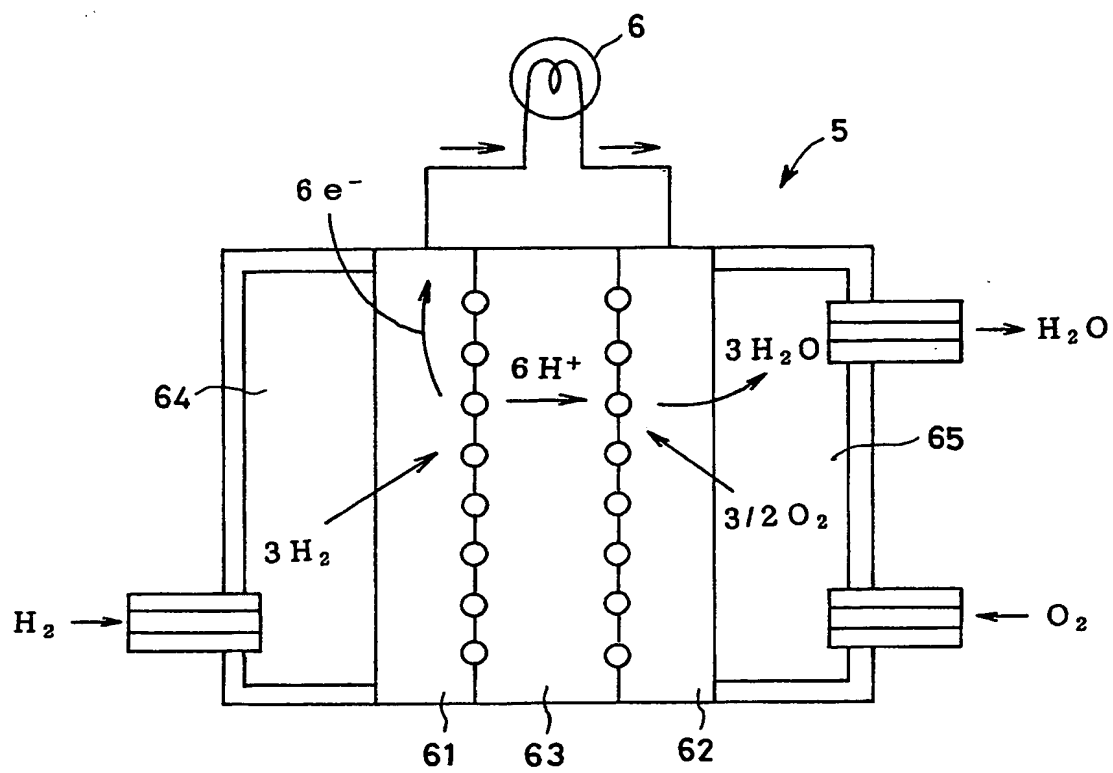
【図 6】



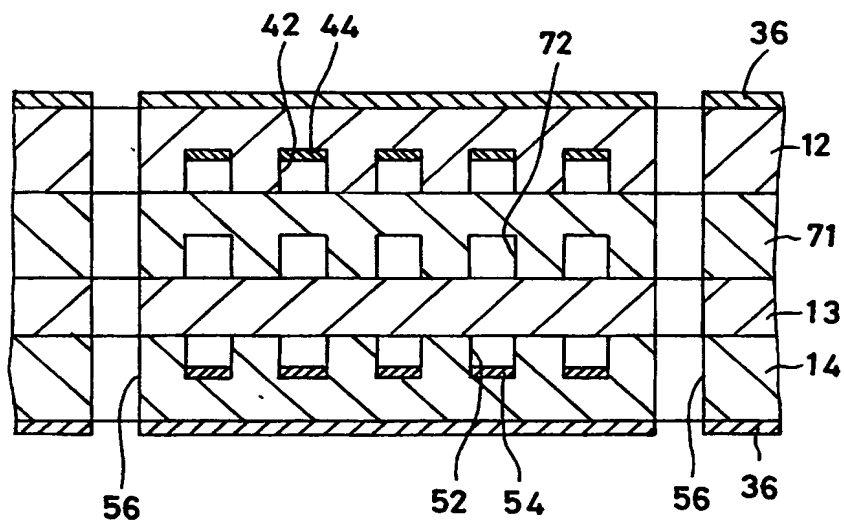
【図 7】



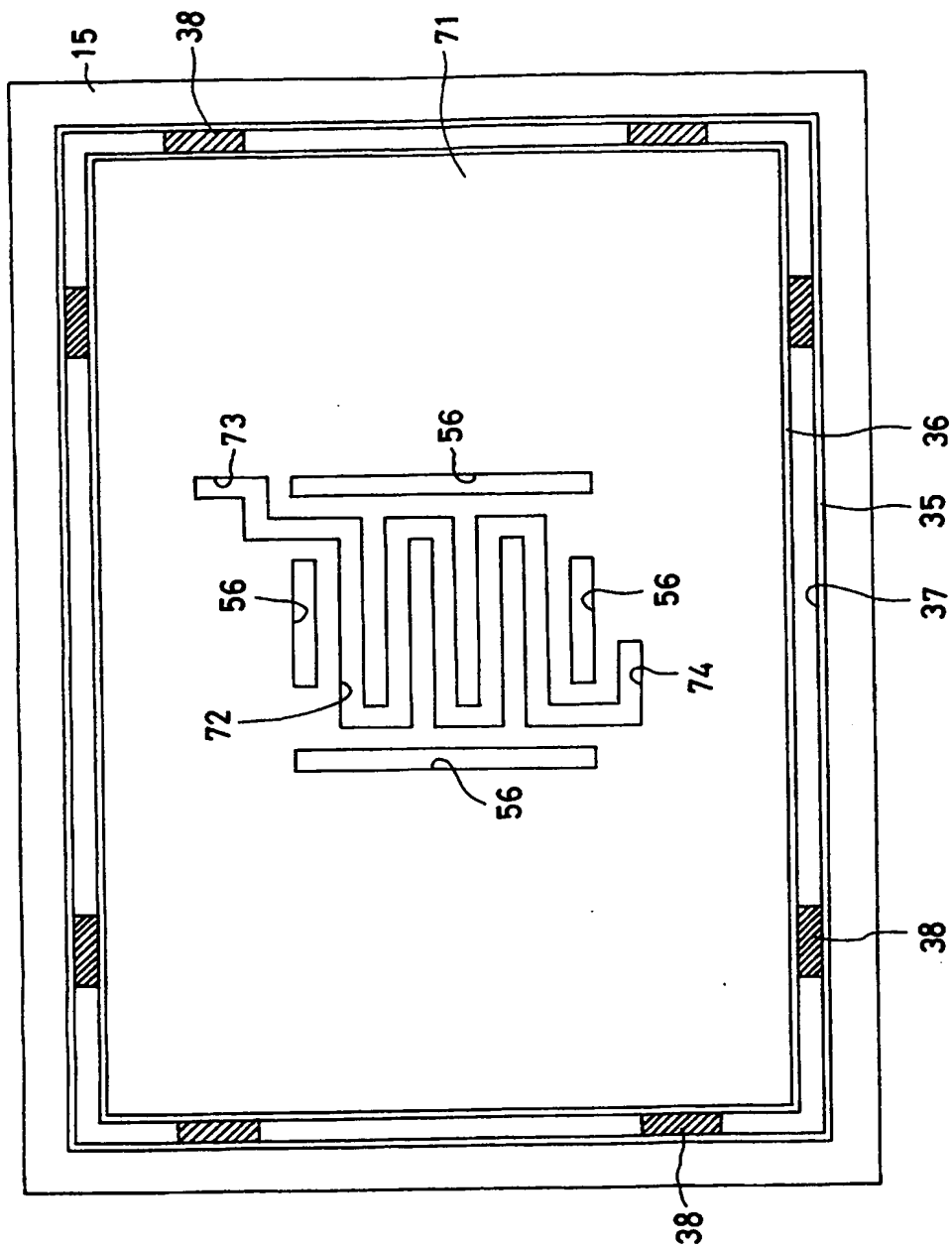
【図 8】



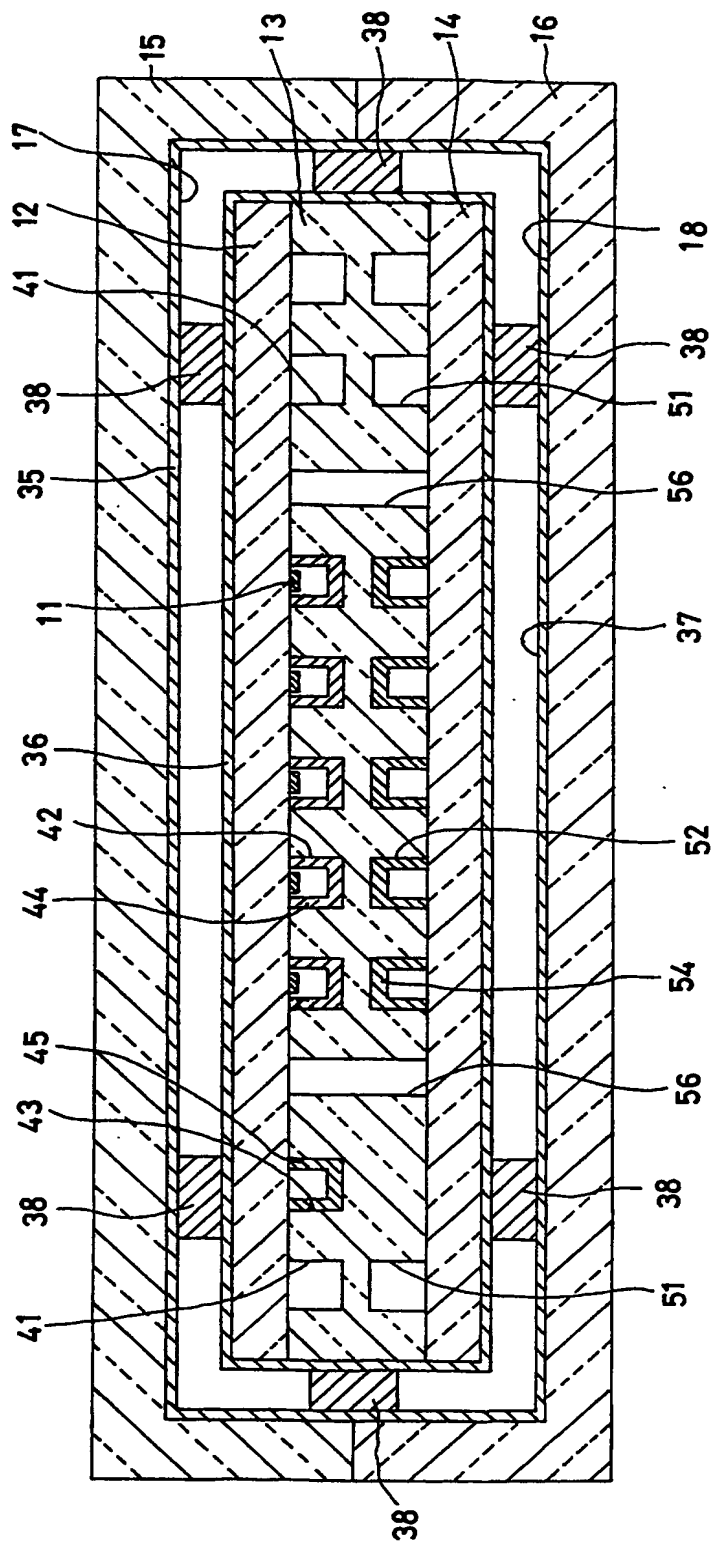
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 複数の化学反応を連続して行うことができる上、装置全体を簡素化及び小型化することができる小型化学反応装置を提供する。

【解決手段】 小型の基板 12 の一面には第 1 ～第 3 流路 41 ～43 が一筆書き状に連続して設けられている。そして、各流路 41 ～43 内で異なる化学反応を連続して行う。

【選択図】 図 4

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-310959
受付番号	50201611456
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年11月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月25日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 0 9 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 4 4 3]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 1 月 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都渋谷区本町 1 丁目 6 番 2 号

氏 名

カシオ計算機株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.